Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über die Einwirkung des Diazoessigesters auf Alloxan.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Edwin Kramer.

Promotion: 4. August 1923.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU
Schles. Buchdruckerei u. Verlag Karl Vater, Breslau 10, Matthiasstr. 12.

Lebenslauf.

Ich wurde am 30. November 1893 als Sohn des Kaufmanns Paul Kramer in Breslau geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem König-Wilhelms-Gymnasium meiner Heimatstadt, das ich 1914 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Während der Gesamtdauer des Krieges befand ich mich im Heeresdienste und wurde am 6. Dezember 1918 als Leutnant d. R. entlassen. Ich wandte mich hierauf an der Universität zu Breslau dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie zu. Am Ende des Wintersemester 1920/1921 bestand ich den anorganischen, im Dezember 1921 den organischen Teil des Verbandsexamens. Meine gleich danach begonnene Doktorarbeit wurde Ostern dieses Jahres beendet.

Referent: Professor Dr. Heinrich Biltz.

Termin der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1923.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die Entdeckung, daß Alloxan beim Methylieren mit Diazomethan eine CH_2 Gruppe an 2 benachbarte Karbonyle anlagert, regte an, das Verhalten des Diazoessigesters Alloxan gegenüber kennen zu lernen.

Die Untersuchung ergab die überraschende Tatsache, daß sich Alloxanmonohydrat und Diazoessigsäureäthylester beim Erhitzen, langsam bereits bei Zimmertemperatur, unter Wasserabspaltung in glatter Umsetzung zu **Dialuryl-diazoessigsäureäthylester** (derbe, zitronengelbe, sechsseitige Platten von Smp. 163—164°) kondensieren. Mit Diazoessigsäuremethylester vereinigte sich Alloxan zu der entsprechenden **Methylverbindung** (derbe, gelbe. seehsseitige Täfelchen von Smp. 153—154°); Zusammenschmelzen von Monomethylalloxan mit dem Aethylester der Diazoessigsäure lieferte als ein weiteres Kondensationsprodukt **Monomethyldialuryl-diazoessigsäureäthylester** (lange schmale, gelbe, Prismen von Smp. 136°).

Diese neuen Stoffe werden von verd. Mineralsäuren bei gew. Temperatur nicht angegriffen, durch schwaches Erwärmen jedoch leicht wieder in die Komponenten zerlegt. Kalte wässrige Akalien lassen die Seitenkette unberührt, wirken aber auf den Dialursäurering spaltend ein. Sie bilden aus alkoholischen Lösungen darstellbare, an der Luft zerfließliche Salze, aus denen sie durch Säure unverändert zurückgewonnen werden. Weitgehende Veränderung wird durch heiße Alkalien, ferner durch konz. wässrige, wie alkoholische Salzsäure hervorgerufen.

Erhitzen mit Lauge führte Dialuryl-diazoessigsäureäthylester unter Kohlendioxydentwicklung, Abtrennung des Diazostickstoffs und Verseifung in **Uracil-6-karbonsäure** über. Unter dem Einflusse konz. wässriger Salzsäure vollzog sich zum Teil die gleiche Umwandlung; es resultierte dabei der Ester jener Säure. Vorwiegend fand aber Spaltung des primär entstehenden, unbeständigen Dialuryl-glykolsäureesters zu Dialur- und Glyoxylsäure statt. Bei der Untersuchung des Uracil-6-karbonsäureäthylesters wurde ein unbekanntes Ammoniumsalz dieses Esters aufgefunden. Durch alkoholische Salzsäure wurde neben einem Oele, dessen Aufklärung nicht

gelang, **5-Aethoxy-uracil-6-karbonsäureäthylester** erhalten (farblose, flache, rhombische Prismen, die unscharf von 203—212° schmelzen). Wahrscheinlich bildet sich zunächst die Dihydroverbindung, die dann durch ein zweites, gleichzeitig aus Dialuryl-diazoessigsäureäthylester entstehendes Produkt oxydiert wird. Das Kaliumsalz der Säure ist in Wasser sehr schwer löslich; die freie Säure (mkr. Prismen vom Smp. 216—217°) spaltete beim Erhitzen ein Mol Kohlendioxyd ab und ging in den Aethyläther der Isobarbitursäure über, wodurch ihre Konstitution erwiesen war.

Von Oxydations-, wie Reduktionsmitteln wird die Kohlenstoffbindung zwischen Alloxan und Diazoessigester leicht wieder gelöst. So oxydierte beispielsweise konz. HNO_3 die aus Dialuryl-diazoessigsäureäthylester durch Methylieren gewonnene **Trimethylverbindung** (hellgelbe, konzentrisch vereinigte Prismen von Smp. 99—100°) rasch zu Dimethylalloxanhydrid und Oxalsäure. Aus Dialuryl-diazoessigsäureäthylester selbst konnte durch vorsichtige Oxydation bei niederer Temperatur ein sehr zersetzliches Zwischenprodukt erhalten werden, dem nach Analyse und Verhalten die Konstitution eine **Dialuryl-glyoxylsäure** zuzukommen scheint.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.